

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C09C 1/00, C09D 17/00, D21H 17/67, 19/38, C08K 3/00, C09D 7/12		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/35193 (43) Date de publication internationale: 15 juillet 1999 (15.07.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02877 (22) Date de dépôt international: 24 décembre 1998 (24.12.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/16709 30 décembre 1997 (30.12.97) FR		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): MILLENIUM INORGANIC CHEMICALS S.A. [FR/FR]; 95, rue du Général de Gaulle, F-68800 Thann (FR).		(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): LE CORNEC, Patrice [FR/FR]; 37, rue de Paris, F-91120 Palaiseau (FR). FAJARDIE, Franck [FR/FR]; 1, résidence Les Hauts de Villebon, F-91140 Villebon sur Yvette (FR). FOULON, Michel [FR/FR]; 50, avenue du Général Leclerc, F-77360 Vaires sur Marne (FR).	
(74) Mandataire: CABINET BONNET-THIRION; 12, avenue de la Grande-Armée, F-75017 Paris (FR).		Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	

(54) Title: PREPARATION AND USE OF MIXED OPACIFIERS BASED ON TITANIUM AND SILICA OXIDES

(54) Titre: PREPARATION ET UTILISATION D'OPACIFIANTS MIXTES A BASE D'OXYDES DE TITANE ET DE SILICIUM

(57) Abstract

The invention concerns a method for preparing a composition based on TiO₂ useful as opacifier which consists in mixing with an aqueous TiO₂ dispersion an aqueous dispersion of at least an inorganic spacer, in conditions such that the two mineral species combine into mixed mineral flocs wherein the TiO₂ particles are globally spaced from one another by the spacer particles and/or aggregates. The invention also concerns a composition based on TiO₂ and SiO₂ characterised in that the TiO₂ and SiO₂ particles are combined therein in the form of mixed mineral flocs based on TiO₂ and SiO₂ wherein the TiO₂ particles are globally isolated from one another by said silica aggregates and its use as opacifier, in particular in the paper industry.

(57) Abrégé

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'une composition à base de TiO₂ utile comme agent opacifiant comprenant le mélange à une dispersion aqueuse de TiO₂, d'une dispersion aqueuse d'au moins un agent espaceur inorganique, dans des conditions telles que les deux espèces minérales s'agencent en des flocs minéraux mixtes dans lesquels les particules de TiO₂ sont globalement espacées les unes des autres par des particules et/ou agrégats de l'agent espaceur. Elle a également pour objet une composition à base de TiO₂ et de SiO₂ caractérisée en ce que les particules de TiO₂ et de SiO₂ y sont agencées sous la forme de flocs minéraux mixtes à base de TiO₂ et de SiO₂ dans lesquels les particules de TiO₂ sont globalement isolées les unes des autres par des agrégats de ladite silice et son utilisation à titre d'agent opacifiant notamment en industrie papetière.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yugoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

PREPARATION ET UTILISATION D'OPACIFIANTS MIXTES A BASE D'OXYDES DE TITANE ET DE SILICIUM

La présente invention a pour objet une composition à base de TiO_2 , utile à titre d'agent opacifiant notamment dans les papiers lamifiés et un procédé de préparation permettant d'obtenir ladite composition.

5 Le papier lamifié, appelé communément papier décor, est l'élément de surface à fonction opacifiante et décorative, utilisé pour la fabrication des panneaux stratifiés, destinés à l'industrie de l'ameublement.

10 Une particularité du papier décor est de posséder un taux extrêmement élevé de TiO_2 , pouvant atteindre jusqu'à 40 % de la masse de la feuille sèche.

15 A titre comparatif, les papiers type impression-écriture peuvent en contenir au grand maximum 10 %.

En fait, cette teneur importante en TiO_2 s'explique par le niveau 15 d'opacité exigé pour un papier décor. Ce papier subit un processus de stratification qui tend à le rendre transparent. Or, ceci est incompatible avec ses fonctions opacifiantes et décoratives. Il est donc nécessaire d'y remédier par apport d'un agent opacifiant.

20 Le dioxyde de titane est classiquement utilisé pour cette application car c'est le seul pigment blanc pouvant apporter les niveaux d'opacité exigés grâce à son indice de réfraction élevé.

25 La demande WO 89/08739 propose toutefois de remplacer à raison de 5 à 40 % en poids, le TiO_2 par de la silice précipitée amorphe et de mettre en oeuvre les mélanges correspondants, plus intéressants sur un plan économique, à titre de charges dans l'industrie papetière.

30 Conventionnellement, les feuilles de papier sont préparées à partir d'un mélange de fibres cellulosiques et de charges minérales dont majoritairement le TiO_2 , dispersées dans l'eau. Ce mélange est contenu dans une "caisse de tête" qui alimente une toile où la feuille se forme par égouttage et filtration. Lors de cette filtration, les fibres de cellulose sont retenues sur la toile ainsi qu'une partie de la charge minérale, en interactions ou non avec les fibres enchevêtrées. On obtient ainsi "le matelas fibreux" qui après séchage donne la feuille de papier.

35 En fait, il s'avère que seule une partie de la quantité initiale en TiO_2 est retenue dans le matelas fibreux et en outre que cette fraction est généralement trop agglomérée pour que le TiO_2 puisse développer un maximum d'opacité.

5 Pour réduire cette perte en TiO_2 lors de la formation du matelas fibreux, les papetiers introduisent généralement dans leurs mélanges cellulosaux des agents de rétention. Ces agents sont classiquement des polymères cationiques qui permettent la fixation des particules de TiO_2 sur les fibres par des phénomènes d'homo- et d'hétéro-flocculation.

Toutefois, dans le cas de la rétention de charges opacifiantes, tel le dioxyde de titane, l'utilisation d'un polymère électriquement chargé, entraîne une perte d'efficacité en opacité en raison d'une flocculation trop forte et trop dense.

10

En conséquence, il apparaît que le simple fait de retenir le TiO_2 dans le matelas fibreux n'est pas suffisant en soi en terme de rendement d'opacité. Il serait également nécessaire de maintenir le TiO_2 dans le matelas fibreux, sous une forme suffisamment dispersée pour qu'il puisse conserver 15 ses propriétés pigmentaires et développer un bon pouvoir opacifiant. Avantageusement, on pourrait alors obtenir la même opacité tout en engageant moins de TiO_2 . Le rendement d'opacité du TiO_2 en serait significativement augmenté.

20 A cet effet, la demande de brevet internationale WO 97/18268 propose de procéder à un traitement de surface des particules de TiO_2 . Ce traitement consiste à les recouvrir d'une monocouche de particules inorganiques comme la silice et dont la taille particulaire demeure inférieure à celle des particules de TiO_2 . Ce revêtement de type monocouche particulaire permet d'espacer les particules de TiO_2 , les unes des autres.

25

La présente invention a précisément pour objet de proposer une nouvelle composition à base de TiO_2 répondant à l'ensemble des exigences évoquées ci-dessus.

30

Plus particulièrement, elle propose un nouveau système d'agent opacifiant permettant d'améliorer à la fois la rétention du TiO_2 , lors de la formation du matelas fibreux, et de l'y conserver dans une structure de flocculation la moins pénalisante possible pour l'opacité.

35

Les inventeurs ont ainsi mis en évidence qu'une solution au problème de l'agglomération de la charge minérale consistait à créer des flocs minéraux mixtes en intercalant entre les particules de TiO_2 des particules, sous forme d'agrégats ou non, d'un agent dit espaceur de nature inorganique.

Les flocs minéraux mixtes obtenus selon l'invention, sont avantageux à plusieurs titres:

5 - ils permettent de maintenir suffisamment dispersées les particules de TiO₂ lors des différentes étapes de formation de la feuille de papier pour que le maximum d'entre elles puissent développer leur caractère pigmentaire et donc participer à l'opacité dans la feuille sèche,

10 - ils possèdent une structure ouverte, ce qui est propice à une meilleure rétention,

15 - ils se révèlent également suffisamment résistants pour résister aux forces capillaires qui interviennent lors de l'égouttage et du séchage du matelas fibreux, ainsi qu'aux cisaillements que l'on peut rencontrer au cours de la fabrication de la feuille.

20 En fait, la cohésion interne des flocs minéraux mixtes, issus de l'association au TiO₂ d'au moins un agent espaceur inorganique, repose sur la solidité de liaisons ioniques établies entre le TiO₂ et l'agent espaceur. Cette cohésion découle directement du processus retenu pour préparer lesdits flocs minéraux mixtes.

25 Plus précisément, ces flocs sont obtenus dans des conditions opératoires telles que le TiO₂ et l'agent espaceur inorganique considéré présentent des charges de surface opposées et significativement différentes. En particulier le TiO₂ et l'agent espaceur inorganique considéré se doivent de posséder des points isoélectriques suffisamment différents pour qu'il puisse exister une plage de pH dans laquelle ces deux espèces minérales possèdent des charges opposées. Dans ces conditions, les deux espèces minérales manifestent l'une vis à vis de l'autre une attraction électrostatique. Les forces d'attraction résultantes doivent être suffisantes pour d'une part conduire à un agencement structural des deux composés et d'autre part pour les stabiliser sous cette forme.

30 En conséquence, la présente invention a pour premier objet un procédé de préparation d'une composition à base de TiO₂, utile comme agent opacifiant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes selon lesquelles :

35 - on mélange à une dispersion aqueuse de TiO₂ une dispersion aqueuse d'au moins un agent espaceur inorganique, le mélange des deux

dispersions étant effectué sous agitation et à un pH compris entre les points isoélectriques respectifs desdits TiO_2 et agent espaceur et choisi de telle manière que lesdits TiO_2 et agent espaceur possèdent des charges de surfaces opposées et suffisamment différentes pour conduire, sous l'effet de forces électrostatiques, à leur agencement en des flocs minéraux mixtes dans lesquels les particules de TiO_2 sont globalement espacées les unes des autres par des particules et/ou agrégats de l'agent espaceur ;

10 - on régule le cas échéant, le pH à la valeur fixée en étape 1,

15 - on mûrit la dispersion aqueuse de flocs minéraux mixtes résultante à une température suffisante pour renforcer la solidité des liaisons établies entre les particules de TiO_2 et les particules et/ou agrégats de l'agent espaceur ;

20 - on récupère ladite composition sous forme d'une dispersion aqueuse de flocs minéraux mixtes et

25 - éventuellement on formule ladite composition sous une forme sèche.

La figure 1 donne une représentation schématique de la structure de flocs minéraux mixtes obtenus selon l'invention. Elle est confirmée par le cliché de microscopie électronique en transmission présenté en figure 2.

30 Au sens de l'invention, on entend désigner sous le terme floc, des agglomérats mixtes de deux espèces minérales de type TiO_2 et agent espaceur inorganique comme SiO_2 par exemple. Ces agglomérats résultent de l'association entre des agrégats dudit agent espaceur et des particules de TiO_2 .

35 Un agent espaceur est constitué de particules ou d'agrégats de particules qui viennent s'intercaler entre les particules de TiO_2 .

En ce qui concerne le point isoélectrique, il correspond au pH pour lequel la particule de l'espèce minérale considérée a une charge de surface globalement nulle. Pour un pH supérieur à cette valeur, la charge est globalement négative et pour un pH inférieur, la charge est globalement positive.

Le TiO_2 utilisé selon l'invention est de préférence un TiO_2 rutile.

Plus préférentiellement, il s'agit d'un TiO_2 rutile de taille pigmentaire.

Il peut le cas échéant être revêtu d'un traitement de surface minéral.

5 De préférence, ce traitement de surface comprend au moins un composé choisi parmi les alumine, silice, zircone, phosphate, oxyde de cérium, oxyde de zinc, oxyde de titane et leurs mélanges.

10 La quantité en oxyde(s) peut être de l'ordre de 1 à 20 % en poids ou moins ou de préférence de l'ordre de 3 à 10 % en poids ou moins, par rapport au poids total du pigment.

15 A titre illustratif de ces dioxydes de titane, on peut tout particulièrement citer les deux pigments rutiles Rhoditan RL18 et RL62[®], commercialisés par Rhône-Poulenc. Ces deux pigments se diffèrentient de par la composition de leur traitement de surface et les potentiels Zeta qui en résultent.

Le RL 18 possède un traitement de surface silice-alumine (SiO_2/Al_2O_3) et un potentiel Zeta négatif à pH 6, on l'appelle " TiO_2 anionique".

20 En revanche, le RL62 possède un traitement de surface phosphate-alumine (P_2O_5/ Al_2O_3) avec un potentiel Zeta positif à pH 6, on l'appelle " TiO_2 cationique". Le choix du pH de 6 est proche du pH de mise en oeuvre industriel.

25 Dans le cadre de la présente invention, le choix du TiO_2 , anionique ou cationique, conditionne bien entendu le choix de l'agent espaceur inorganique qui lui est associé.

30 Dans chacun des cas, on choisit un agent espaceur inorganique possédant un point isoélectrique suffisamment différent de celui du TiO_2 considéré pour que puissent se manifester les attractions électrostatiques entre les deux composés qui sont nécessaires à leur agencement.

35 La dispersion aqueuse de TiO_2 , mise en oeuvre selon l'invention comprend environ 5 à 80 % en poids de TiO_2 et de préférence environ 5 à 40%. A cet égard, le point limitant est la viscosité de la suspension qui doit rester à une valeur raisonnable pour être aisément manipulable.

35 Selon un mode préféré de l'invention, le TiO_2 retenu est un TiO_2 rutile pigmentaire cationique et en particulier le Rhoditan RL62.

En ce qui concerne les agents espaceurs inorganiques considérés selon l'invention, ils se doivent de ne pas interférer avec les autres réactifs classiquement mis en oeuvre dans l'industrie papetière.

De préférence, ils n'absorbent pas de manière significative la 5 lumière du visible.

De manière générale, la taille de leurs particules est inférieure à celle des particules de TiO_2 . Toutefois, ces particules sont de préférence agencées sous forme d'agrégats dont la taille est alors supérieure à celles des particules de TiO_2 . De préférence ces agrégats possèdent une taille comprise 10 entre environ 0,5 et 2 μ m.

A titre illustratif des agent espaceurs inorganiques pouvant être utilisés selon l'invention, on peut notamment citer les oxydes de silicium, de titane, de zirconium, de zinc, de magnésium, d'aluminium, d'yttrium, d'antimoine, de cérium et d'étain ; les sulfates de baryum et de calcium ; le 15 sulfure de zinc ; les carbonates de zinc, de calcium, de magnésium, de plomb et de métaux mixtes ; les phosphates d'aluminium, de calcium, de magnésium, de zinc, de cérium et de métaux mixtes ; les titanates de magnésium, de calcium, d'aluminium et de métaux mixtes ; les fluorures de magnésium et de calcium ; les silicates de zinc, de zirconium, de calcium, de baryum, de magnésium, d'alcalino-terreux mixtes et de minéraux silicatés ; les 20 aluminosilicates d'alcalin et d'alcalino-terreux ; les oxalates de calcium, de zinc, de magnésium, d'aluminium et de métaux mixtes ; les alumates de zinc, de calcium, de magnésium et d'alcalino-terreux ; l'hydroxyde d'aluminium et leurs mélanges.

25

Bien entendu, le choix de cet agent espaceur est effectué de manière à ce qu'il présente une différence de point isoélectrique suffisante avec la forme TiO_2 retenue.

A titre d'agents espaceurs inorganiques convenant tout 30 particulièrement à la présente invention, on peut citer les oxydes minéraux qui sont de préférence choisis parmi les oxydes de silicium, de zirconium, d'aluminium, d'antimoine, de cérium et d'étain et leurs mélanges.

Dans le cas particulier où le TiO_2 pigmentaire rutile cationique est 35 retenue, cet agent espaceur inorganique est de préférence une silice, une alumine, un silicoaluminate ou un de leurs mélanges.

En ce qui concerne le rapport entre le TiO_2 et l'agent espaceur, il est bien entendu variable selon la nature de l'agent espaceur retenu.

En général, la borne inférieure de ce rapport est constituée par la quantité minimale en agent espaceur inorganique qui est nécessaire pour observer un effet positif au niveau du rendement opacifiant et sa borne supérieure par la quantité maximale en agent espaceur au-delà de laquelle des effets indésirables se manifesteraient au niveau du papier incorporant la composition obtenue selon le procédé revendiqué. Ces effets indésirables peuvent notamment se traduire par une fragilité du papier notamment en terme de résistance que ce soit à l'état sec ou état humide.

Cet agent espaceur peut généralement être utilisé à raison d'environ 1 à 40% par rapport au poids de TiO₂, de manière préférée à raison d'environ 5 à 15 % en poids et plus préférentiellement à raison d'environ 10 % en poids.

Comme explicité ci-dessus, ces deux composés sont mis en présence sous forme de dispersions aqueuses correspondantes, dans des conditions opératoires telles que s'élaborent par hétérocoagulation du TiO₂ avec les particules et/ou agrégats de particules de l'agent espaceur inorganique, les flocs minéraux mixtes. L'agent espaceur peut également être précipité *in situ*. Dans ce cas l'ajustement de pH propice à l'hétérocoagulation sera effectué après l'étape de précipitation de l'agent espaceur.

Ces conditions opératoires propices à la manifestation du phénomène d'hétérocoagulation entre l'agent espaceur inorganique et le TiO₂ sont notamment le choix d'un pH dans une plage définie par leurs points isoélectriques respectifs. Il convient de choisir ce pH de telle manière que les deux composés aient des charges de surface opposées et suffisamment différentes.

Pour des raisons de mise en oeuvre il est souhaitable que les points isoélectriques de l'agent espaceur et du TiO₂ soient espacés d'au moins une unité pH.

30

Les flocs minéraux mixtes composant la composition attendue, se forment donc sous agitation desdites dispersions, généralement à température ambiante et à un pH tel que défini précédemment. Il peut le cas échéant, être nécessaire de procéder en cours de réaction à un ajustement du pH pour le maintenir à une valeur propice à la formation desdits flocs.

L'attraction est immédiate. Toutefois il est préférable de maintenir l'agitation pendant environ 15 minutes de façon à stabiliser le système avant l'étape de mûrissement.

Selon une variante préférée de l'invention le TiO₂ est utilisé sous une forme rutile pigmentaire cationique et de préférence est le RL62, et l'agent espaceur associé est la silice.

5

Plus préférentiellement, la silice utilisée est une silice de grande surface spécifique notamment comprise entre environ 20 et 300 m²/g. Elle peut se présenter sous la forme d'agrégats de tailles comprises entre environ 0,5 et 10 µm.

10

L'emploi de la silice à titre d'agent espaceur conformément à la présente invention est avantageux à plusieurs titres.

15

Tout d'abord elle possède un point isoélectrique aux environs de 2 soit une valeur suffisamment différente de celle du point isoélectrique de la forme cationique du TiO₂ (6,5 à 7).

Par ailleurs, la silice présente l'avantage de ne pas adsorber de manière significative la lumière du visible ce qui est favorable en terme de blancheur de la feuille.

20

Le pH pour la mise en présence des deux dispersions correspondantes est compris entre les points isoélectriques de l'agent espaceur et du TiO₂. Normalement la borne supérieure est imposée par le point isoélectrique du TiO₂ considéré et la borne inférieure devrait être imposée par le point isoélectrique de l'agent espaceur concerné. Dans le cas présent, ce pH devrait être compris entre 2 et 6,5. Toutefois, dans le cas particulier du RL62, il est nécessaire d'éviter la dissolution de son traitement de surface. A cet effet, on limitera la plage de pH entre 4,5 et 6,5. Plus préférentiellement le procédé selon l'invention est mis en oeuvre à un pH de l'ordre de 5,5.

25

Dans le cas particulier de la préparation d'une composition comprenant du TiO₂ sous une forme rutile pigmentaire cationique associée à des agrégats de particules de silice, la silice est utilisée à raison d'au moins 1 % en poids par rapport au poids de TiO₂.

30

Ce n'est qu'à partir de ce taux en silice que l'on observe un gain significatif en termes de rétention et d'opacité. Ce taux de silice peut être augmenté jusqu'à environ 20 % en poids de TiO₂. Au delà de cette valeur, on est confronté au problème de fragilité du papier évoqué ci-dessus.

En conséquence, la silice est de préférence utilisée à raison d'environ 5 à 15 % en poids du poids en TiO_2 et plus préférentiellement à raison de 10% en poids .

5 La silice peut être introduite soit sous forme d'une dispersion aqueuse de particules de silice de type slurry ou être générée in situ par acidification d'une solution de silicates.

10 Dans le cas particulier où l'on précipite la silice in situ dans la dispersion de TiO_2 , il est procédé, après l'étape de précipitation, à un ajustement du pH du milieu réactionnel, à une valeur propice à la manifestation des forces électrostatiques entre le TiO_2 et la silice ainsi générée. Ces forces sont donc nécessaires à leur hétérocoagulation.

15 La seconde étape requise selon le procédé revendiqué, correspond en fait à une opération de mûrissement des flocs minéraux mixtes formés dans l'étape précédente.

20 Comme évoqué précédemment, les flocs minéraux mixtes obtenus selon le procédé revendiqué sont notamment destinés à être mis en oeuvre comme agent opacifiant dans l'industrie papetière. Ceci sous entend toute une succession de manipulations desdits flocs.

25 Il est par conséquent nécessaire que ces flocs soient suffisamment solides pour résister aux cisaillements, le cas échéant à l'effet flocculant de dérivés polymériques comme la PAE (polyamino-amide-épichlorohydrine), ainsi qu'au retrait de l'eau lors de la formation et du séchage de la feuille.

Il importe donc que les particules de TiO_2 présentes dans la composition obtenue selon l'invention soient non seulement suffisamment dispersées pour améliorer leur rendement d'opacité, mais également mieux retenues lors de la formation de la feuille.

30 En conséquence, l'opération de mûrissement réalisée selon le procédé revendiqué s'avère particulièrement avantageuse pour renforcer les interactions chimiques voire stériques établies au sein des flocs minéraux mixtes. Il est par ailleurs vraisemblable que certaines des liaisons ioniques soient converties en liaisons covalentes à l'issue de cette étape de mûrissement.

35 Dans le cas particulier de la préparation d'une composition de flocs minéraux mixtes à base de TiO_2 et SiO_2 , cette étape de mûrissement est

réalisée à une température supérieure à 40 °C. De préférence, la température est comprise entre environ 60 °C et 100 °C.

En ce qui concerne la durée du chauffage, elle est d'au moins 30 minutes et le cas échéant peut se prolonger jusqu'à trois heures. A l'issue de 5 cette étape de chauffage, la composition résultante est laissée refroidir à température ambiante et peut être récupérée telle quelle.

Cette composition peut être mise en oeuvre directement sous cette forme à titre d'agent opacifiant.

Toutefois on peut également envisager de la formuler sous une 10 forme sèche. A cet effet, il s'avère possible d'appliquer à la dispersion obtenue selon l'invention différentes techniques de séchage conventionnelles.

En particulier il peut s'agir d'un séchage par atomisation ou séchage en couche mince. Toutefois un simple séchage ne conduira pas à un produit convenablement redispersé. Les flocs s'agglomérant au séchage, il est 15 préférable de désagglomérer le produit par une étape de broyage à jet d'air (micronisation).

Selon une autre variante du procédé revendiqué, les flocs minéraux mixtes obtenus à l'issue de la première ou de la seconde étape du 20 procédé peuvent subir un traitement de surface minéral. Celui-ci comprend au moins un oxyde hydraté tel que défini précédemment. Ces derniers peuvent être précipités au sein du milieu réactionnel après mise en présence des dispersions de TiO₂ et de l'agent espaceur.

Le traitement de surface minéral représente environ 16% en poids 25 ou moins ou de préférence de l'ordre de 10% en poids ou moins, par rapport au poids total des flocs minéraux mixtes ainsi traités.

La présente invention s'étend aux compositions à base de TiO₂ susceptibles d'être obtenues selon le procédé revendiqué.

30 Elle a également pour objet une composition à base de TiO₂ et SiO₂ caractérisée en ce que les particules de TiO₂ et SiO₂ y sont agencées sous la forme de flocs minéraux mixtes dans lesquels les particules de TiO₂ sont globalement espacées les unes des autres par des agrégats de ladite silice.

35 Ces flocs minéraux mixtes de TiO₂ et SiO₂ sont stabilisés grâce à des forces électrostatiques établies entre les particules de TiO₂ et les agrégats de SiO₂. Par ailleurs, cette stabilité des flocs minéraux est renforcée par le fait qu'ils subissent un mûrissement tel que décrit précédemment. Cette

opération de mûrissement contribue notamment à créer des liaisons covalentes entre le TiO₂ et SiO₂ au sein des flocs.

Dans le cas des flocs minéraux mixtes selon l'invention, il n'existe pas une répartition uniforme des agrégats de l'agent espaceur inorganique 5 autour des particules de TiO₂. Cette répartition est discontinue. Les figures 1 et 2 donnent une idée de la structure desdits flocs.

Le TiO₂ est de préférence un TiO₂ rutile de taille pigmentaire.

Il peut le cas échéant, être revêtu d'un traitement de surface minéral. Ce traitement de surface peut être choisi parmi les phosphate, 10 alumine, silice, zircone, oxyde de cérium, oxyde de zinc, oxyde de titane et leurs mélanges.

La quantité en oxyde(s) peut être de l'ordre de 1 à 20 % en poids ou moins ou de préférence de l'ordre de 3 à 10 % en poids ou moins, par rapport au poids total du pigment.

15 Le TiO₂ est de préférence un TiO₂ rutile pigmentaire cationique.

De manière préférentielle, le TiO₂ est le RL62.

Plus préférentiellement, la silice utilisée est une silice de grande surface spécifique notamment comprise entre environ 20 et 300 m² /g. Elle se présente sous la forme d'agrégats de tailles comprises entre environ 0,5 et 10 20 µm. La silice est de préférence une silice de précipitation. Il peut également s'agir d'une silice générée in situ par acidification d'une solution de silicates.

La silice est de préférence présente à raison d'environ 1 à 20 % en poids du poids en TiO₂ et plus préférentiellement à raison d'environ 5 à 15 % en poids et plus préférentiellement 10 %.

25

Le cas échéant, ces flocs minéraux à base de TiO₂ et SiO₂ peuvent être revêtus d'au moins un traitement de surface minéral tel que défini précédemment.

30 La quantité en traitement de surface minéral peut être de l'ordre de 16 % en poids ou moins ou de préférence de l'ordre de 10 % en poids ou moins, par rapport au poids total des flocs minéraux mixtes.

35 Les compositions telles que définies ci-dessus ou obtenues selon l'invention s'avèrent intéressantes pour la préparation du papier dont le papier lamifié et tout particulièrement avantageuses en terme de rétention au niveau des fibres de celluloses et de rendement d'opacité du TiO₂ utilisé.

Les procédés de préparation classiques du papier lamifié ou papier décor, mettent généralement en oeuvre, outre les fibres de cellulose à caractère anionique, et l'agent opacifiant, un agent polymère à caractère cationique jouant le rôle d'agent de renforcement à l'état humide et d'agent de rétention.

Dans le cas de l'emploi d'une composition à base de flocs minéraux TiO_2/SiO_2 à titre d'agent opacifiant, on observe que la rétention chimique par attraction électrostatique est avantageusement renforcée comparativement au TiO_2 sous forme individuelle cationique.

10

Cette amplification en terme de rétention peut s'expliquer de la manière suivante.

15

En l'absence de polymère cationique, le TiO_2 cationique est attiré par les fibres de cellulose anioniques ce qui est favorable à la rétention du TiO_2 . En revanche, en présence du polymère, les interactions fibre- TiO_2 changent et la rétention du TiO_2 diminue. Ce phénomène s'interprète par une cationisation des fibres de cellulose, résultant de leur recouvrement par le polymère cationique.

20 25

A l'inverse, dans une composition à base de flocs minéraux TiO_2/SiO_2 , il existe un mélange de charges cationiques TiO_2 , et anioniques, SiO_2 , dont le potentiel zeta est globalement négatif. Les flocs minéraux mixtes se comportent donc comme des charges anioniques. Dans ces conditions on peut imaginer que les flocs mixtes puissent entrer en interaction attractive avec les fibres de cellulose positivées par le polymère cationique, par l'intermédiaire des agrégats de silice chargés négativement qu'ils contiennent. Il en résulte un gain en terme de rétention.

Les compositions à base de flocs minéraux mixtes revendiquées et obtenues selon l'invention sont particulièrement intéressantes à titre d'agent opacifiant et notamment en industrie papetière.

30 35

Le gain d'opacité mesuré sur les feuilles préparées à l'aide d'une composition à base de flocs minéraux mixtes selon l'invention, résulte visiblement du cumul de deux phénomènes: l'augmentation de la quantité de TiO_2 retenue sur la feuille, résultant d'une meilleure rétention au moment de la formation du matelas fibreux, et l'amélioration du rendement d'opacité résultant de la meilleure dispersion des particules de titane contenues dans lesdits flocs.

Par ailleurs, il a été noté que ces compositions privilégiaient la blancheur du papier les incorporant.

Outre cette application en industrie papetière, les compositions revendiquées et obtenues selon l'invention sont également avantageuses à titre d'agent opacifiant dans les industries de peintures et de plastiques.

5 Les exemples et figures figurant ci-après sont présentés à titre illustratif et non limitatif de la présente invention.

Figures :

10

Figure 1 : représentation schématique de pigments TiO_2 espacés par des agrégats de SiO_2 .

15

Figure 2 : cliché de microscopie électronique en transmission de flocs minéraux mixtes à base de TiO_2 et SiO_2 .

Figure 3 : évolution de la rétention de charge pour différents minéraux mixtes en fonction de la vitesse d'agitation imposée au mélange "cellulose/PAE/charge" avant formation du matelas fibreux.

20

MATERIELS ET METHODES

Les produits utilisés sont des produits commerciaux :

25

- Le dioxyde de titane utilisé dans les exemples est du dioxyde de titane rutile commercialisé sous le nom de Rhoditan RL62 par la société RHONE-POULENC. Ce pigment est constitué de TiO_2 rutile enrobé par un traitement de surface phosphate alumine (P_2O_5/Al_2O_3). A pH 6, son potentiel zéta est positif. Son point isoélectrique est localisé aux environs de 6,5-7.

30

- Fibres de cellulose : feuilles sèches d'un mélange 70/30 de fibres courtes / fibres longues préalablement raffiné à 35° SR, fournies par la société ARJO WIGGINS.

35

- La silice est une silice de précipitation de grande surface spécifique comprise entre 20 et 300 $m^2.g^{-1}$ et possédant des agglomérats de

tailles comprises entre 0,5 et 10 μm . Son point isoélectrique se situe aux environs de 2.

5 - résine PAE (polyaminoamide épichlorohydrine), R4947[®] de la société CECA

A. Test de la "formette de rétention"

10 **Appareillage :**

- Disperseurs rapides Dispermat[®] et Pendraulik[®]
- Cuves de mélange
- "Formette de rétention", société TECHPAP

15

Mode opératoire :

- Préparation de la dispersion fibres/TiO₂

20 A 15 g de fibres redispersées dans 500 ml d'eau désionisée pendant 10 mn au Dispermat à 3 000 t/mn, on rajoute la quantité nécessaire de slurry TiO₂ ou de suspension de produit selon l'invention, de façon à introduire 15 g en sec de TiO₂. On prendra donc en considération l'extrait du slurry de TiO₂ ou de la suspension selon l'invention. Cet ajout est réalisé dans une cuve de mélange. Il est suivi d'une dilution à 4 litres avec de l'eau désionisée.

25

- Préparation de la prise d'essai

30 Une prise d'essai de 500 ml du mélange bien homogénéisé est soutirée dans une éprouvette. On y rajoute à la micropipette, la quantité de résine PAE voulue (solution commerciale diluée 10 fois). L'éprouvette est retournée 2 fois pour bien mélanger. Cette prise d'essai est alors introduite dans la formette de rétention pour obtenir une feuille.

- Mesure de la rétention

35

La formation de la feuille est déclenchée après un temps d'agitation de 30 s à une vitesse de 1 300 t/mn suivi d'un temps de repos de 1 s. La feuille obtenue est récupérée sur la toile sous la forme d'un "paton".

séché à l'étuve puis calciné à 800 °C. Les cendres obtenues sont alors pesées à 10^{-4} g près.

Le taux de rétention est donné par : P2/P1.

5

P1 = poids de charges ($TiO_2 + SiO_2$) dans un prélèvement initial de 500 ml

P2 = poids de cendres après calcination de la feuille préparée.

B. Test de rendement d'opacité

10

Les tests de rendement d'opacité ont été effectués à partir de formettes fabriquées afin de connaître la répartition spatiale du dioxyde de titane dans la feuille sèche.

15

Les formettes ont été fabriquées en accord avec le mode opératoire décrit au paragraphe ci-dessous.

Les propriétés optiques de la formette imprégnée et pressée ont également été mesurées selon la méthode décrite ci-après.

1. Fabrication des formettes

20

i) Formulation de la pâte à papier

Cellulose : 15 g (qui représente 100 parts)

Composition opacifiante : 100 parts (exprimées en TiO_2) soit 15 g

PAE : 0,8 % en sec par rapport à la cellulose

25

ii) Préparation de la pâte : défibrage

On déchire la cellulose à la main en petits carrés après l'avoir humectée d'eau. Les petits carrés de cellulose sont ajoutés progressivement dans 500 ml d'eau en agitation dans le bol Dispermat à 1000 t/mn. Après ajout de la cellulose, on augmente la vitesse à 3000 t/mn et on laisse sous agitation 10 mn.

30

iii) Mélange composition opacifiante- fibres

35

On dilue à 1 litre la cellulose défibrée. Puis, on met sous agitation dans un mélangeur avec pale. On ajoute la composition opacifiante sous la forme d'une poudre ou d'une suspension puis, on agite pendant 5 mn. Finalement, on dilue l'ensemble à 4 litres en vue de fabriquer des formettes de grammage à 80 g/m².

iv) Fabrication de formettes

On prélève 500 ml de suspension bien homogénéisée dans une éprouvette. On rajoute la PAE (solution commerciale diluée 10 fois pour avoir un volume de prise acceptable), soit 1 ml. On retourne plusieurs fois l'éprouvette pour bien mélanger.

On verse le contenu de l'éprouvette dans le bol de la tireuse de formette rempli avec 6 litres d'eau distillée. On mélange par bullage pendant 10 s, on laisse reposer pendant 10 s, puis on fabrique la formette en tirant sous vide.

10 La formette est ensuite récupérée sur un support en carton, puis placée dans un sécheur sous vide pendant 7 mn.

On pèse alors la formette avec précision et on rectifie le volume prélevé pour atteindre le grammage voulu (règle de trois).

15 Si une feuille a le grammage désiré et n'a pas de défaut de fabrication, on la sélectionne pour la suite des opérations, c'est-à-dire, caractérisations chimiques et optiques.

2. Mesure du taux de cendres

20 On mesure la quantité de TiO₂ présente dans la feuille de 80 g/m² en calcinant un tiers de la formette à 800 °C pendant une heure.

On calcule ainsi le pourcentage de TiO₂ présent dans la feuille :

$$25 \text{taux de cendres (\%)} = \frac{m_{\text{après calcination}} - m_{\text{à vide}}}{m_{\text{avant calcination}} - m_{\text{à vide}}}$$

30 Le taux de cendres mesure la quantité de charges minérales présente dans la feuille. Cette détermination se fait selon la méthode NF 03-047 (Recueil des Normes françaises Papier, Carton, et Pâte : méthode d'essais, tome A, 4^{ème} édition, 1985).

3. Mesure de l'opacité de la feuille imprégnée et pressée

35

i) Préparation de la résine mélamine formol (résine Inilam 3240 de la société CECA)

On fait chauffer 400 g d'eau à 60 °C. Lorsque cette température est atteinte, on verse en pluie progressivement sous agitation magnétique les 245 g de résine préalablement pesée. Une fois que tout est solubilisé on laisse sous agitation à 60 °C pendant 30 mn. Après refroidissement, on filtre à travers 5 une toile de 50 µm.

ii) Imprégnation - pressage

On découpe des bandes de papier de 7 cm sur 10 cm. Les bandes sont ensuite imprégnées par capillarité en les posant 1 mn sur la résine. On exprime entre deux tiges de verre et on fait sécher pendant 2 mn dans une étuve à 120 °C.

On imprègne une deuxième fois les bandes par immersion dans la résine pendant 1 mn. On exprime entre une tige d'acier et une tige de verre. On fait sécher pendant 3 mn dans l'étuve à 120 °C.

15 On fixe ces feuilles sur un support constitué de bas en haut de 2 barrières blanches et 3 barrières kraft, la formette étant en contact directe avec les barrières kraft.

On presse les stratifiés obtenus pendant 8 mn à 150 °C sous une pression de 100 bars.

20

iii) Mesures des propriétés optiques

Les mesures d'opacité sur les stratifiés se font en évaluant le rapport de contraste, pour chacun des papiers à tester, entre la zone sur fond kraft et la zone sur fond blanc, en utilisant la fonction "opacité du 25 spectrophotomètre Elrepho 2000 de la société DATACOLOR.

EXEMPLE 1

Préparation d'une composition de flocs minéraux mixtes selon l'invention
sous forme d'une suspension aqueuse

Le RL 62 est utilisé sous la forme d'une suspension aqueuse titrant 40 g/l.

35 Les flocs minéraux sont élaborés par hétérocoagulation des particules du TiO₂ avec les agrégats de silice.

Le processus d'hétérocoagulation consiste à ajouter à pH régulé le slurry de silice dans un pied de cuve agité contenant la suspension de TiO₂. Le pH d'hétérocoagulation peut être choisi entre 4,5 et 6,5, mais il est

préférable de travailler à pH = 5,5. Le pH est régulé en ajoutant simultanément au slurry de silice une solution de HCl. Cette opération a lieu à température ambiante. La suspension finale contient 10 % en masse de silice par rapport à la teneur en pigment TiO₂ et l'extrait sec global (TiO₂ + SiO₂) est d'environ de 11%.

Après un contact de 15 minutes à pH régulé de 5,5, la suspension, toujours agitée, est portée à une température comprise entre 60 °C et la température d'ébullition pendant 1 à 3 h puis refroidie à température ambiante.

Tous les échantillons préparés selon ce protocole, ont été testés en préparant des formettes (feuille ronde). Pour tous les essais le volume de mélange "fibre + charge + PAE" prélevé dans la cuve de mélange a été ajusté de manière à obtenir des feuilles de même grammage : 80 g/m².

- Une partie de la formette est calcinée pour déterminer la quantité d'oxyde présent dans la feuille sèche (SiO₂ + TiO₂). Connaissant la quantité de silice ajoutée par rapport au TiO₂, on en déduit le % de TiO₂ présent dans la feuille sèche. Le protocole de formation de la formette et le principe de calcul du taux de TiO₂ sont détaillés dans le chapitre précédent, Matériels et méthodes.

Il a été vérifié par dosage du TiO₂ et du SiO₂ par fluorescence X dans les feuilles obtenues qu'il n'y avait pas de rétention préférentielle de l'une ou l'autre des espèces minérales. Le rapport SiO₂/TiO₂ est conservé tout au long du procédé de la formation de la feuille.

- L'autre partie de la formette est imprégnée de résine et pressée de manière à obtenir un papier stratifié dont on mesure ensuite l'opacité et la blancheur. Les protocoles d'imprégnation et de mesure d'opacité sont également décrits ci-dessus.

Certains échantillons ont également été testés dans le test de formette de rétention pour évaluer la résistance des flocons au cisaillement. Ce test consiste à soumettre le mélange "fibre + charge + PAE" à une agitation vive et cisaillante pendant un certain temps immédiatement avant de former la formette.

La contribution de chacun des deux phénomènes (rétention et effet espaceur) au gain d'opacité total mesuré pour chacun des essais est détaillée dans les tableaux 1 et 2.

Le tableau 2 ci-après rend également compte des résultats obtenus avec une composition témoin 1 (T1). Celle-ci est préparée en 5 mélangeant simplement la silice et le TiO₂.

TABLEAU 1

Essais			Opacité				Taux de cendres (% TiO ₂)	
N°	SiO ₂	Mûrissement	Mesures	Δ _{opa}	Arrêt	Δ _{esp}	Mesures	Δ _{end}
1	0 %	Aucun	91,1	Réf.	Réf.	+0,3	35,6	Réf.
2	1 %	3 h à ébullition	92,0	+0,9	+0,6	+0,3	37,8	+2,2
3	5 %	3 h à ébullition	92,9	+1,8	+1,1	+0,7	39,9	+4,3
4	10 %	3 h à ébullition	92,8	+1,7	+1,0	+0,7	39,5	+3,9
5	10 %	1 h à ébullition	93	+2,0	+1,1	+0,9	39,7	+4,1

TABLEAU 2

essai n°	SiO ₂	Mûrissement	Opacité (%)	Taux de cendres (%)	Prise de résine (%)
6	0 %	aucun	90,5	36,5	106
7	10 %	1 h à ébullition	91,8	41,5	105
T1	10 %	simple mélange	89,5	39,5	130

$\Delta_{\text{cend}} =$ gain de taux de cendres résultant de la meilleure rétention du TiO_2 lors de la formation de la feuille
 $\Delta_{\text{opa}} =$ $\Delta_{\text{rét}} + \Delta_{\text{esp}} =$ gain d'opacité total
 $\Delta_{\text{rét}} =$ $\Delta_{\text{cend}} * \text{pente} =$ gain d'opacité résultant de l'augmentation du taux de TiO_2 retenu dans la feuille (meilleure rétention)
 $\Delta_{\text{esp}} =$ $\Delta_{\text{opa}} - \Delta_{\text{rét}} =$ gain d'opacité résultant de la meilleure dispersion du TiO_2 retenu dans la feuille grâce à l'effet espaceur des agrégats de silice.

10

Les résultats des essais 1 à 5 montrent clairement que l'utilisation de flocs minéraux mixtes permet non seulement d'améliorer la rétention première passe (taux de cendres plus élevés) mais permet également d'améliorer le rendement d'opacité du TiO_2 retenu puisque dans tous les cas le gain d'opacité (Δ_{opa}) est supérieur au gain d'opacité normalement prévu par une augmentation du taux de cendres ($\Delta_{\text{rét}}$).

En revanche, la comparaison des résultats de l'essai témoin 1, T1 à ceux des essais 6 et 7 révèle clairement qu'un simple mélange, c'est-à-dire sans prendre de précaution particulière au niveau des conditions de pH et de mûrissement, ne conduit pas à une amélioration en terme d'opacité.

L'augmentation significative de la prise de résine est l'indice d'une structure poreuse et non homogène.

En ce qui concerne l'influence du taux de silice, on remarque que les essais réalisés avec 5 et 10 % de silice sont nettement plus performants que l'essai réalisé avec 1 % de silice.

En conséquence, les résultats précédents montrent que par rapport à une formulation classique (TiO_2 sans silice), l'utilisation d'un mixte minéral contenant 5 et 10 % de silice devrait permettre d'améliorer l'opacité de 0,6 à 0,9 point à taux équivalent de cendres. Ce gain correspond au rendement d'opacité mesuré pour les essais les plus performants.

On peut également envisager avec des compositions selon l'invention, d'utiliser moins de TiO_2 tout en conservant le même niveau d'opacité qu'une formulation classique sans silice puisque les minéraux mixtes améliorent le taux de cendres et le rendement d'opacité. Le gain potentiel en TiO_2 peut être estimé en évaluant le gain de taux de cendres correspondant à un gain d'opacité égal au rendement d'opacité. Cette valeur rapportée au taux

de cendres des essais sans silice correspond au pourcentage de TiO_2 qui peut être économisé tout en restant au même niveau d'opacité que l'essai témoin. Dans ces conditions, l'utilisation d'un mixte minéral contenant 10 % de silice devrait permettre d'économiser au moins 7 à 10 % de TiO_2 tout en conservant 5 le même niveau d'opacité qu'une formulation classique sans silice.

EXEMPLE 2 :

10. A l'aide du test de la "formette de rétention", l'aptitude à la rétention du produit obtenu selon l'invention a été comparée avec celles d'oxydes de titane "classiques".

Produit A : produit selon l'invention $\text{SiO}_2 = 10\%$

Produit B : produit selon l'invention, $\text{SiO}_2 = 15 \%$

Produit C : TiO₂ Rhoditan RL18

15 Produit D : TiO₂ Rhoditan RL62.

Les résultats du test sur "formette de rétention" sont donnés au tableau 3.

20 A un taux de PAE de 0,8 %, taux usuel dans l'application, les produits selon l'invention conduisent à des taux de rétention supérieurs à celui du RL62 et équivalents à celui du RL18. Ceci est dû à leur caractère anionique mais aussi à leur structure particulière conférée par le procédé de synthèse faisant l'objet de l'invention.

25 A PAE de 0 %, on met en évidence le caractère auto-rétentif du produit. Bien que plus anioniques que le RL18, les produits selon l'invention présentent un caractère autorétentif nettement plus marqué. Cela est bien la preuve d'une structure géométrique particulière constituée de flocons lâches et peu denses, et montre que, dans ce cas, la rétention est loin d'être uniquement le résultat d'interactions de nature électrostatique entre les fibres 30 (naturellement anioniques) et les charges.

TABLEAU 3 :

Réf. produit	Taux de PAE (% sec/fibres)				
	0	0,2	0,4	0,8	1,2
	Taux de rétention (%)				
A	38	64	74	72	73
B	24	46	55	69	73
C	2,5	36	44	79	74
D	49	57	47	40	42

5

EXEMPLE 3**Détermination de l'influence de l'étape de mûrissement**

10 a) Effet en terme de rétention :

Les résistances aux cisaillements de certaines compositions de flocs minéraux identifiés en exemple 1 ont été testées par le test de 'formette de rétention'.

15 La figure 3 montre l'évolution de la rétention de charge pour différentes compositions en fonction de la vitesse d'agitation imposée au mélange "cellulose/PAE/charge" avant formation du matelas fibreux.

20 On remarque que la rétention des flocs minéraux mixtes diminue lorsque la vitesse d'agitation augmente. Elles restent toutefois nettement plus élevées que celles obtenues à partir de la charge sans silice. Nous pouvons donc conclure que les flocs minéraux mixtes sont suffisamment résistants aux cisaillements pour conserver une bonne rétention première passe.

Les résultats obtenus montrent également que :

- la réduction de la durée de mûrissement de 3 h à 1 h influe peu sur la résistance des flocs,
- 25 • le système contenant 10 % de silice apporte une meilleure rétention que le système contenant 5 % de silice quelle que soit la vitesse d'agitation. Ce résultat confirme qu'il est préférable d'utiliser 10 % de silice.

b) Effet en terme d'opacité

En fait, il s'avère qu'il n'est pas possible d'obtenir une feuille de papier de bonne qualité à partir d'un mélange RL62 SiO₂ à 10 % en SiO₂, n'ayant pas subi d'étape de mûrissement.

5 Dès l'ajout de cellulose et de la PAE dans la cuve de mélange, on est confronté à une agglomération et formation de "pelotes".

L'étape de mûrissement est donc une étape nécessaire à la formation de flocs minéraux mixtes efficaces.

10 **EXEMPLE 4 :**

Effet sur la blancheur des feuilles de papier stratifiées des compositions de flocs minéraux mixtes selon l'invention

15 La blancheur des feuilles stratifiées (la mesure est effectuée sur la zone fond blanc) a été mesurée pour chaque essai. Les résultats sont regroupés dans le tableau 4 ci-après.

Les mesures de blancheur ont été effectuées selon l'échelle CIE l* a* b*, sur un spectrocolorimètre ELREPHO 2000® de la société DATACOLOR.

TABLEAU 4

N°	SiO ₂	Mûrissement	Blancheur		
			L*	ΔL*	b*
1	0 %	Aucun	93,8	Réf.	5,0
2	1 %	3 h à ébullition	93,9	+0,1	4,7
3	5 %	3 h à ébullition	94,0	+0,2	4,5
4	10 %	3 h à ébullition	94,3	+0,5	4,4
5	10 %	1 h à ébullition	94,1	+0,3	4,4

De manière générale, on observe que l'utilisation des compositions selon l'invention améliore la blancheur de la feuille stratifiée et cela d'autant plus que le taux de silice augmente. Pour 5 et 10 % de silice on mesure un gain d'environ 0,2 point en L* et surtout une diminution du b* de 0,4 à 0,6 point. Une telle diminution du b* confère un sous-ton bleu prononcé à la feuille stratifiée et renforce l'impression de blancheur.

En plus d'une amélioration de la rétention et du rendement d'opacité du TiO₂ retenu, elles entraînent donc également une amélioration de la blancheur de la feuille stratifiée.

EXEMPLE 5

Préparation d'une composition de flocs minéraux mixtes sous forme de poudre.

15

Dans cet exemple, l'hétérocoagulation est réalisée selon le procédé décrit à l'exemple 1. Après l'étape de mûrissement (1 h à 90 °C), le produit est séché en couche mince (15 h en étuve à 150 °C). Le produit obtenu est divisé en deux parties : l'une est utilisée telle quelle alors que l'on fait subir à l'autre un broyage à jets d'air (micronisation).

20

Ces deux produits sont soumis au test de rendement d'opacité. Ils sont mis en oeuvre sur les fibres de cellulose après une mise en slurry à un extrait sec de 40 %. Ils sont comparés à un produit témoin : oxyde de titane RHODITAN RL62 mis en slurry à 40 %. Dans cet exemple, la formulation utilisée est la suivante :

Fibre de cellulose : 100 parts (15 g)

Pigment opacifiant : 100 parts (15 g)

Résine PAE : 0,8 % en sec /fibres

25

Dans le cas du produit témoin, on introduit 15 g de TiO₂ RL62.

30

Dans le cas des produits selon l'invention, on introduit 15 g de l'ensemble TiO₂ + SiO₂.

Le reste du mode opératoire est celui décrit dans le test "Rendement d'opacité".

35

Les résultats sont donnés au tableau 5 :

Ces résultats montrent clairement qu'un produit réalisé selon l'invention auquel on fait subir un seul séchage (essai 2) n'est pas meilleur qu'un produit standard (essai 1). En revanche, ce même produit, après une étape de micronisation (essai 3) dégage tout son potentiel d'amélioration de

rendement d'opacité. Il conduit en effet à une feuille de papier qui, après stratification, dégage une opacité de 2,4 points supérieure à celle du papier stratifié élaboré à partir du produit de référence RHODITAN RL62, et ce pour un taux de TiO₂ dans la feuille tout à fait comparable.

TABLEAU 5

Essai n°	SiO ₂	Mûrissement	Séchage étuve	Microtisation	Opacité (%)	Taux de cendres (%)	Taux de TiO ₂ (%)
1	0 %	-	-	-	89,1	38,2	38,2
2	10 %	1 h à 90 °C	15 h à 150 °C	non	89,3	41,6	37,8
3	10 %	1 h à 90 °C	15 h à 150 °C	oui	91,5	41,6	37,8

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une composition à base de TiO₂ utile
5 comme agent opacifiant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes selon
lesquelles :

– on mélange à une dispersion aqueuse de TiO₂, une dispersion
aqueuse d'au moins un agent espaceur inorganique, le mélange des deux
10 dispersions étant effectué sous agitation et à un pH compris entre les points
isoélectriques respectifs desdits TiO₂ et agent espaceur et choisi de telle
manière que lesdits TiO₂ et agent espaceur possèdent des charges de surface
opposées et suffisamment différentes pour conduire, sous l'effet de forces
électrostatiques, à leur agencement en des flocs minéraux mixtes dans
lesquels les particules de TiO₂ sont globalement espacées les unes des autres
15 par des particules et/ou agrégats de l'agent espaceur ;

– on régule le cas échéant, le pH à la valeur fixée en étape 1,

– on mûrit la dispersion aqueuse de flocs minéraux mixtes
20 résultante à une température suffisante pour renforcer la solidité des liaisons
établies entre les particules de TiO₂ et les particules et/ou agrégats de l'agent
espaceur ,

– on récupère ladite composition sous forme d'une dispersion
aqueuse de flocs minéraux mixtes et

25 – éventuellement on formule ladite composition sous une forme
sèche.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le
30 dioxyde de titane utilisé est un TiO₂ rutile.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le
dioxyde de titane utilisé est un TiO₂ rutile de taille pigmentaire.

35 4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3 caractérisé en ce que
le TiO₂ est revêtu d'un traitement de surface minéral.

5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que le traitement de surface comprend au moins un composé choisi parmi les alumine, silice, zircone, phosphate, oxyde de cérium, oxyde de zinc, oxyde de titane et leurs mélanges.

5

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que la dispersion aqueuse de TiO_2 comprend environ 5 à 80 % en poids de TiO_2 .

10

7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que la dispersion aqueuse de TiO_2 comprend environ 5 à 40 % en poids de TiO_2 .

15

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que l'agent espaceur inorganique est choisi parmi les oxydes de silicium, de titane, de zirconium, de zinc, de magnésium, d'aluminium, d'yttrium, d'antimoine, de cérium et d'étain ; les sulfates de baryum et de calcium ; le sulfure de zinc ; les carbonates de zinc, de calcium, de magnésium, de plomb et de métaux mixtes ; les phosphates d'aluminium, de calcium, de magnésium, de zinc, de cérium et de métaux mixtes ; les titanates de magnésium, de calcium, d'aluminium et de métaux mixtes ; les fluorures de magnésium et de calcium ; les silicates de zinc, de zirconium, de calcium, de baryum, de magnésium, d'alcalino-terreux mixtes et de minéraux silicatés ; les aluminosilicates d'alcalin et d'alcalino-terreux ; les oxalates de calcium, de zinc, de magnésium, d'aluminium et de métaux mixtes ; les alumates de zinc, de calcium, de magnésium et d'alcalino-terreux ; l'hydroxyde d'aluminium et leurs mélanges.

20

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que l'agent espaceur inorganique est choisi parmi les oxydes de silicium, de zirconium, d'aluminium, d'antimoine, de cérium, d'étain et leurs mélanges.

25

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que l'agent espaceur inorganique est utilisé à raison d'environ 1 à 40 % en poids par rapport au poids de TiO_2 .

35

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que l'agent espaceur inorganique est utilisé à raison d'environ 5 à 15 % en poids par rapport au poids de TiO_2 .

5 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que le TiO_2 est un TiO_2 rutile pigmentaire cationique.

10 13. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce que l'agent espaceur inorganique est une silice, une alumine, un silicoaluminate ou un de leurs mélanges.

15 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13 caractérisé en ce que l'agent espaceur inorganique est une silice et que le TiO_2 est un TiO_2 rutile pigmentaire cationique.

15 15. Procédé selon la revendication 14 caractérisé en ce que la silice possède une surface spécifique comprise entre environ 20 et 300 m^2/g .

20 16. Procédé selon la revendication 14 ou 15 caractérisé en ce que la silice se présente sous la forme d'agrégats de taille comprise entre environ 0,5 et 10 μm .

25 17. Procédé selon l'une des revendications 14 à 16 caractérisé en ce que la silice est générée *in situ* par acidification d'une solution de silicates.

25 18. Procédé selon la revendication 17 caractérisé en ce que le pH est ajusté après précipitation *in situ* de la silice à une valeur propice à la manifestation des forces électrostatiques entre le TiO_2 et la silice ainsi générée.

30 19. Procédé selon l'une des revendications 14 à 17 caractérisé en ce que les deux dispersions aqueuses sont mises en présence à un pH de l'ordre de 5,5.

35 20. Procédé selon l'une des revendications 14 à 19 caractérisé en ce que la silice est utilisée à raison d'environ 5 à 15 % en poids par rapport au poids de TiO_2 .

21. Procédé selon l'une des revendications 14 à 20 caractérisé en ce que l'étape de mûrissement est réalisée à une température comprise entre environ 60 °C et 100 °C pendant au moins 30 minutes.

5 22. Procédé selon l'une des revendications 1 à 21 caractérisé en ce que les flocs minéraux mixtes obtenus à l'issue de la première ou seconde étape subissent un traitement de surface minéral.

10 23. Procédé selon la revendication 22 caractérisé en ce que le traitement de surface minéral représente environ 16 % en poids ou moins par rapport au poids total des flocs minéraux mixtes traités.

15 24. Composition à base de TiO₂ susceptible d'être obtenue selon le procédé défini selon l'une des revendications 1 à 23.

20 25. Composition à base de TiO₂ et de SiO₂ caractérisée en ce que les particules de TiO₂ et de SiO₂ y sont agencées sous la forme de flocs minéraux mixtes à base de TiO₂ et de SiO₂ dans lesquels les particules de TiO₂ sont globalement espacées les unes des autres par des agrégats de ladite silice.

26. Composition selon la revendication 25 caractérisée en ce que la silice est présente à raison d'environ 5 à 15 % en poids par rapport au TiO₂.

25 27. Composition selon la revendication 25 ou 26 caractérisée en ce que le TiO₂ est un TiO₂ rutile pigmentaire cationique.

30 28. Composition selon l'une des revendications 25 à 27 caractérisée en ce que la silice possède une surface spécifique comprise entre environ 20 et 300 m²/g et/ou se présente sous la forme d'agrégats de taille comprise entre environ 0,5 et 10 µm.

35 29. Composition selon l'une des revendications 25 à 28 caractérisée en ce que les flocs minéraux mixtes à base de TiO₂ et de SiO₂ sont revêtus d'un traitement de surface minéral.

30. Composition selon la revendication 29 caractérisée en ce que ce traitement de surface minéral représente environ 16 % en poids ou moins par rapport au poids total des flocs minéraux mixtes.

5 31. Utilisation d'une composition obtenue selon l'une des revendications 1 à 23 ou d'une composition définie selon l'une des revendications 24 à 30 à titre d'agent opacifiant.

10 32. Utilisation selon la revendication 31 en industries des plastiques et de peintures.

1 / 3

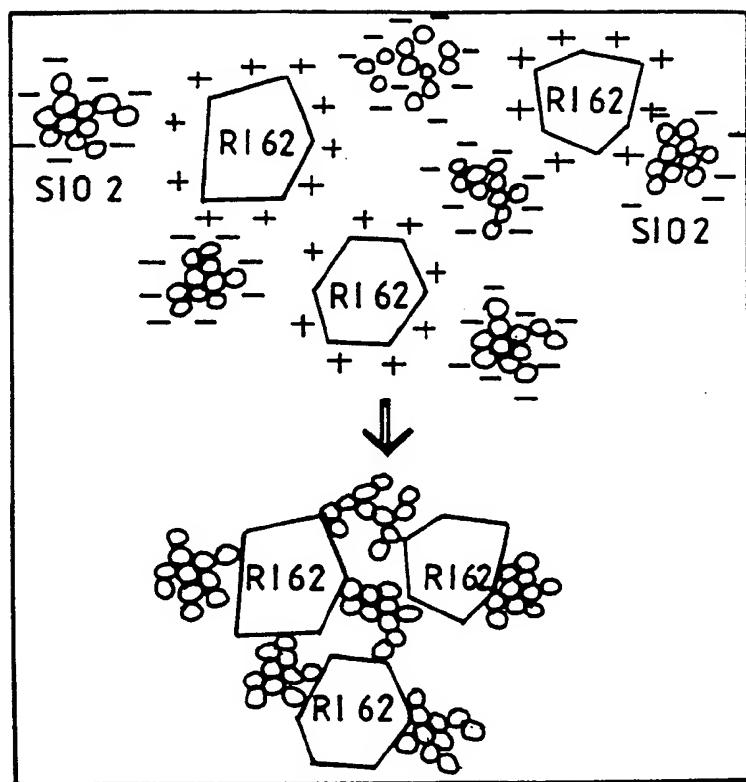


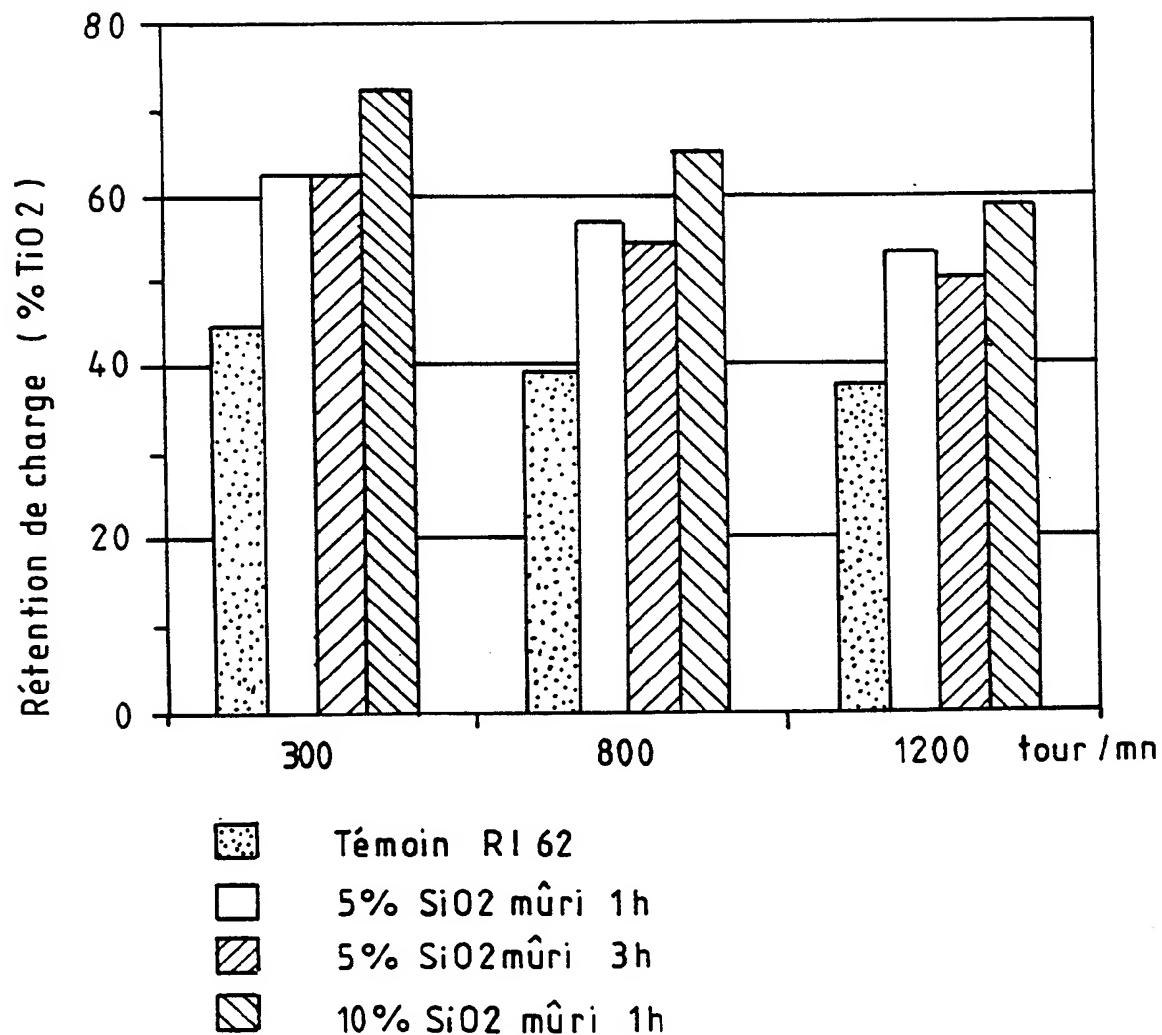
FIG. 1

2 / 3



FIG.2

3 / 3

FIG.3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No

PCT/FR 98/02877

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6	C09C1/00	C09D17/00	D21H17/67	D21H19/38	C08K3/00
					C09D7/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09C C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>EP 0 573 150 A (TIOXIDE GROUP SERVICES) 8 December 1993</p> <p>see page 3, paragraph 7 see page 3, last paragraph - page 4, paragraph 1; claims 1-3,6,8,9,14,21 ---</p>	1,3,8,9, 24,25, 31,32
X	<p>GB 2 234 990 A (TIOXIDE GROUP PLC) 20 February 1991</p> <p>see page 3, paragraph 3 see page 7, line 14 - page 8, paragraph 2 ---</p>	1,3,8, 10,22, 24,25, 31,32

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

[°] Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

16 March 1999

31/03/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bellingen, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/02877

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 8626 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-165096 XP002076462 & JP 61 097133 A (MITSUBISHI METAL CORP. ET AL.), 15 May 1986 see abstract ---	24-26, 31, 32
X	DATABASE WPI Week 8740 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-281912 XP002076463 & JP 62 197309 A (TOKUYAMA SODA) , 1 September 1987 see abstract ---	1, 4, 5, 8, 9, 17, 18, 24, 25, 31, 32
X	WO 93 12184 A (ROHM AND HAAS COMPANY) 24 June 1993 see page 13, paragraph 4 - page 14, paragraph 2 see page 17, line 23-26; claims 1,4 ---	1, 24, 31, 32
X	US 2 176 875 A (H. V. ALESSANDRONI) 24 October 1939 see page 1, right-hand column, paragraph 1; claim 1 ---	1, 8, 24
X	US 2 176 877 A (H. V. ALESSANDRONI) 24 October 1939 see claim 1; example 1 ---	1, 8, 24
X	AU 505 597 B (LAPORTE AUSTRALIA) 29 November 1979 see page 3, paragraph 2 - page 4, paragraph 1 see page 4A, last paragraph - page 4, paragraph 1; claims 1,4,8 ---	24, 25, 29-32
A	WO 89 08739 A (PPG INDUSTRIES) 21 September 1989 cited in the application see page 2, line 12-19 see page 3, line 16-18 ---	24, 25, 28, 31, 32
A	US 2 220 966 A (I. J. KRCHMA) 12 November 1940 see page 3, paragraph 3; example V ---	1, 8, 24
A	US 2 113 380 A (J. B. NICHOLS) 5 April 1938 see the whole document -----	24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members				International Application No	
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 573150	A	08-12-1993	AT 163961 T AU 661773 B CA 2092239 A DE 69317329 D DE 69317329 T DK 573150 T ES 2113489 T FI 932531 A GB 2267503 A, B GR 3026629 T JP 6100701 A MX 9303330 A NO 931987 A NZ 247762 A SG 48808 A US 5509960 A US 5554215 A ZA 9303347 A		15-03-1998 03-08-1995 05-12-1993 16-04-1998 02-07-1998 06-04-1998 01-05-1998 05-12-1993 08-12-1993 31-07-1998 12-04-1994 29-07-1994 06-12-1993 27-06-1995 18-05-1998 23-04-1996 10-09-1996 17-11-1993
GB 2234990	A	20-02-1991	NONE		
WO 9312184	A	24-06-1993	AU 670926 B AU 3133193 A BR 9206868 A CA 2124849 A CN 1073959 A DE 69225602 D DE 69225602 T EP 0615535 A ES 2118839 T JP 7508047 T MX 9206987 A NZ 245245 A US 5385960 A AU 671963 B AU 3070792 A BR 9206867 A CA 2124960 A CN 1072936 A DE 69219149 D DE 69219149 T EP 0615534 A ES 2099844 T IL 103859 A JP 7508541 T MX 9206912 A NZ 245246 A WO 9312183 A ZA 9209301 A ZA 9209300 A		08-08-1996 19-07-1993 21-11-1995 24-06-1993 07-07-1993 25-06-1998 26-11-1998 21-09-1994 01-10-1998 07-09-1995 01-08-1993 26-10-1995 31-01-1995 19-09-1996 19-07-1993 21-11-1995 24-06-1993 09-06-1993 22-05-1997 02-10-1997 21-09-1994 01-06-1997 16-10-1996 21-09-1995 01-06-1993 26-07-1995 24-06-1993 16-06-1993 23-06-1993
US 2176875	A	24-10-1939	NONE		
US 2176877	A	24-10-1939	NONE		
AU 505597	B	29-11-1979	NONE		
WO 8908739	A	21-09-1989	US 4895759 A		23-01-1990

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02877

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 8908739	A	CA	1251603 A	28-03-1989
		JP	2242997 A	27-09-1990
		JP	8030316 B	27-03-1990
US 2220966	A	12-11-1940	FR	857473 A
US 2113380	A	05-04-1938		NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Inde Internationale No

PCT/FR 98/02877

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 CIB 6 C09C1/00 C09D17/00 D21H17/67 D21H19/38 C08K3/00
 C09D7/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C09C C09D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 573 150 A (TIOXIDE GROUP SERVICES) 8 décembre 1993 voir page 3, alinéa 7 voir page 3, dernier alinéa - page 4, alinéa 1; revendications 1-3,6,8,9,14,21 ---	1,3,8,9, 24,25, 31,32
X	GB 2 234 990 A (TIOXIDE GROUP PLC) 20 février 1991 voir page 3, alinéa 3 voir page 7, ligne 14 - page 8, alinéa 2 ---	1,3,8, 10,22, 24,25, 31,32 ---



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 mars 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

31/03/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Bellingen, I

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D. de Internationale No
PCT/FR 98/02877

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Week 8626 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-165096 XP002076462 & JP 61 097133 A (MITSUBISHI METAL CORP. ET AL.), 15 mai 1986 voir abrégé ----	24-26, 31, 32
X	DATABASE WPI Week 8740 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-281912 XP002076463 & JP 62 197309 A (TOKUYAMA SODA) , 1 septembre 1987 voir abrégé ----	1, 4, 5, 8, 9, 17, 18, 24, 25, 31, 32
X	WO 93 12184 A (ROHM AND HAAS COMPANY) 24 juin 1993 voir page 13, alinéa 4 - page 14, alinéa 2 voir page 17, ligne 23-26; revendications 1, 4 ----	1, 24, 31, 32
X	US 2 176 875 A (H. V. ALESSANDRONI) 24 octobre 1939 voir page 1, colonne de droite, alinéa 1; revendication 1 ----	1, 8, 24
X	US 2 176 877 A (H. V. ALESSANDRONI) 24 octobre 1939 voir revendication 1; exemple 1 ----	1, 8, 24
X	AU 505 597 B (LAPORTE AUSTRALIA) 29 novembre 1979 voir page 3, alinéa 2 - page 4, alinéa 1 voir page 4A, dernier alinéa - page 4, alinéa 1; revendications 1, 4, 8 ----	24, 25, 29-32
A	WO 89 08739 A (PPG INDUSTRIES) 21 septembre 1989 cité dans la demande voir page 2, ligne 12-19 voir page 3, ligne 16-18 ----	24, 25, 28, 31, 32
A	US 2 220 966 A (I. J. KRCHMA) 12 novembre 1940 voir page 3, alinéa 3; exemple V ----	1, 8, 24
A	US 2 113 380 A (J. B. NICHOLS) 5 avril 1938 voir le document en entier -----	24

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De la Internationale No

PCT/FR 98/02877

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
EP 573150	A	08-12-1993	AT	163961 T	15-03-1998
			AU	661773 B	03-08-1995
			CA	2092239 A	05-12-1993
			DE	69317329 D	16-04-1998
			DE	69317329 T	02-07-1998
			DK	573150 T	06-04-1998
			ES	2113489 T	01-05-1998
			FI	932531 A	05-12-1993
			GB	2267503 A, B	08-12-1993
			GR	3026629 T	31-07-1998
			JP	6100701 A	12-04-1994
			MX	9303330 A	29-07-1994
			NO	931987 A	06-12-1993
			NZ	247762 A	27-06-1995
			SG	48808 A	18-05-1998
			US	5509960 A	23-04-1996
			US	5554215 A	10-09-1996
			ZA	9303347 A	17-11-1993
GB 2234990	A	20-02-1991	AUCUN		
WO 9312184	A	24-06-1993	AU	670926 B	08-08-1996
			AU	3133193 A	19-07-1993
			BR	9206868 A	21-11-1995
			CA	2124849 A	24-06-1993
			CN	1073959 A	07-07-1993
			DE	69225602 D	25-06-1998
			DE	69225602 T	26-11-1998
			EP	0615535 A	21-09-1994
			ES	2118839 T	01-10-1998
			JP	7508047 T	07-09-1995
			MX	9206987 A	01-08-1993
			NZ	245245 A	26-10-1995
			US	5385960 A	31-01-1995
			AU	671963 B	19-09-1996
			AU	3070792 A	19-07-1993
			BR	9206867 A	21-11-1995
			CA	2124960 A	24-06-1993
			CN	1072936 A	09-06-1993
			DE	69219149 D	22-05-1997
			DE	69219149 T	02-10-1997
			EP	0615534 A	21-09-1994
			ES	2099844 T	01-06-1997
			IL	103859 A	16-10-1996
			JP	7508541 T	21-09-1995
			MX	9206912 A	01-06-1993
			NZ	245246 A	26-07-1995
			WO	9312183 A	24-06-1993
			ZA	9209301 A	16-06-1993
			ZA	9209300 A	23-06-1993
US 2176875	A	24-10-1939	AUCUN		
US 2176877	A	24-10-1939	AUCUN		
AU 505597	B	29-11-1979	AUCUN		
WO 8908739	A	21-09-1989	US	4895759 A	23-01-1990

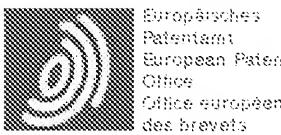
RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document de Internationale No

PCT/FR 98/02877

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 8908739 A		CA 1251603 A JP 2242997 A JP 8030316 B	28-03-1989 27-09-1990 27-03-1990
US 2220966 A	12-11-1940	FR 857473 A	14-09-1940
US 2113380 A	05-04-1938	AUCUN	



Claims of WO9935193

Print

Copy

Contact Us

Close

Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

CLAIMS

1. Proceeded of preparation of a composition containing useful TiO₂ as opacifying agent characterized in that it includes/understands the steps according to which: one mixture with an aqueous dispersion of TiO₂, an aqueous dispersion of at least an agent inorganic spacer, the mixture of two dispersions being carried out under agitation and to a pH ranging between the respective isoelectric points of the aforesaid TiO₂ and agent spacer and chosen in such a way that the aforementioned TiO₂ and agent spacer have opposite and sufficiently different loads of surface to lead, under the effect of electrostatic forces, with their arrangement in mixed inorganic flocs in which the particles of TiO₂ are generally spaced the ones of other by particles and/or aggregates of the agent spacer; - onrégule le caschéant, le pH à la valeur fixée en étape 1, one matures the aqueous dispersion of flocs inorganic mixed resulting at a sufficient temperature to reinforce the solidity of the established connections between the particles of TiO₂ and the particles and/or aggregates of the agent spacer, one recovers the aforementioned mixed composition in the form of an aqueous dispersion of flocs inorganic and - optionally one formulates the aforementioned composition in a dry form.
2. Proceeded according to claim 1 characterized in that the titanium dioxide used is TiO₂ glows.
3. Process according to the claim 1 or 2 characterized in that titanium dioxide used is TiO₂ glows of pigmentary size.
4. Process according to the claim 1, 2 or 3 characterized in that TiO₂ is covered with an inorganic surface treatment.
5. Proceeded according to claim 4 characterized in that the surface treatment includes/understands at least a compound chosen among alumina, silica, zirconia, phosphate, ceria, zinc oxide, titanium oxide and their mixtures.
6. Proceeded according to one of claims 1 to 5 characterized in that the aqueous dispersion of TiO₂ includes/understands approximately 5 to 80% in weight of TiO₂.
7. Proceeded according to claim 6 characterized in that the aqueous dispersion of TiO₂ includes/understands approximately 5 to 40% in weight of TiO₂.
8. Proceeded according to one of claims 1 to 7 characterized in that the agent inorganic spacer is selected among silicon oxides, of titanium, zirconium, zinc, magnesium, aluminium, yttrium, antimony, cerium and tin; calcium and barium sulphates; the zinc sulphide; zinc carbonates, of calcium, magnesium, lead and mixed metals; phosphates of aluminium, calcium, magnesium, zinc, cerium and mixed metals; titanates of magnesium, calcium, aluminium and mixed metals; calcium and magnesium fluorides; silicates of zinc, zirconium, calcium, barium, magnesium, alkaline-earth mixed and inorganic silicates; aluminosilicates of alkaline and alkaline-earth; oxalates of calcium, zinc, magnesium, aluminium and mixed metals; aluminates of zinc, calcium, magnesium and alkaline-earth; the hydroxide of aluminium and their mixtures.
9. Proceeded according to one of claims 1 to 8 characterized in that the agent inorganic spacer is selected among silicon oxides, of zirconium, aluminium, antimony, cerium, tin and their mixtures.
10. Proceeded according to one of claims 1 to 9 characterized in that the agent inorganic spacer is used at a rate of approximately 1 to 40% in weight compared to the weight of TiO₂.
11. Proceeded according to one of claims 1 to 10 characterized in that the agent inorganic spacer is used at a rate of approximately 5 to 15% in weight compared to the weight of TiO₂.
12. Proceeded according to one of claims 1 to 11 characterized in that TiO₂ is TiO₂ glows pigmentary cationic.
13. Proceeded according to claim 12 characterized in that the inorganic agent spacer is a silica, an alumina, a silicoaluminate or one of their mixtures.
14. Proceeded according to one of claims 1 to 13 characterized in that the agent inorganic spacer is a silica and which TiO₂ is TiO₂ glows pigmentary cationic.
15. Proceeded according to the claim 14 characterized in that silica has a specific surface ranging between approximately 20 and 300 m²/g.
16. Process according to the claim 14 or 15 characterized in that silica present in the shape of aggregates of size ranging between approximately 0,5 and 10 µm.
17. Proceeded according to one of the claims 14 to 16 characterized in that silica is generated in situ by acidifying of a silicate solution.
18. Proceeded according to claim 17 characterized in that the pH is adjusted after in situ precipitation of silica to a value favourable with the manifestation of the electrostatic forces between TiO₂ and silica thus generated.
19. Proceeded according to one of the claims 14 to 17 characterized in that two aqueous dispersions are brought in presence with a pH of the order of 5,5.
20. Process according to one of the claims 14 to 19 characterized in what silica is used at a rate of approximately 5 to 15% in weight compared to weight of TiO₂.
21. Proceeded according to one of the claims 14 to 20 characterized in that the step of maturing is carried out at a temperature ranging between approximately 60 °C and 100 °C pendant at least 30 minutes.
22. Proceeded according to one of claims 1 to 21 characterized in that the mixed inorganic flocs obtained at the end of the first or second step

undergo an inorganic surface treatment.

23. Proceeded according to the claim 22 characterized in that the inorganic surface treatment represents approximately 16% in weight or less compared to the total weight of the inorganic flocs mixed treaties.
24. Composition containing Ti02 capable to be obtained according to the defined process according to one of claims 1 to 23.
25. Composition containing Ti02 and of Si02 characterized in that the particles of Ti02 and Si02 are arranged there in the mixed form of flocs inorganic containing Ti02 and Si02 in which particles of Ti02 are generally spaced the ones of other by aggregates of the aforesaid silica.
26. Composition according to claim 25 characterized in that silica is present at a rate of approximately 5 to 15% in weight compared to Ti02.
27. Composition according to the claim 25 or 26 characterized in that Ti02 is Ti02 glows pigmentary cationic.
28. Composition according to one of claims 25 to 27 characterized in that silica has a specific surface ranging between approximately 20 and 300 m2/g and/or present in the shape of aggregates of size ranging between approximately 0,5 and 10 um.
29. Composition according to one of claims 25 to 28 characterized in that the mixed inorganic flocs containing Ti02 and of Si02 are covered with an inorganic surface treatment.
30. Composition according to claim 29 characterized in that this inorganic surface treatment represents approximately 16% in weight or less compared to the total weight of the mixed inorganic flocs.
31. Use of a composition obtained according to one of claims 1 to 23 or of a defined composition according to one of the claims 24 to 30 as opacifying agent.
32. Use according to claim 31 in industries of plastic and paintings.